I.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

II.

Versuch der Verwertung einer allgemeinen Formel zur Berechnung der Rotationsdispersion organischer Körper

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ARTUR AKERMANN

aus Basel und Hendschikon.

Genossenschafts-Buchdruckerei Basel : 1919

I.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

II.

Versuch der Verwertung einer allgemeinen Formel zur Berechnung der Rotationsdispersion organischer Körper

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ARTUR AKERMANN

aus Basel und Hendschikon.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Genossenschafts-Buchdruckerei Basel : 1919

Herrn Artur Akermann wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 26. November erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Das ganze Manuskript der Dissertation ist Eigentum der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung und kann daselbst eingesehen oder entliehen werden.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. A. L. Bernoulli.

Basel, den 26. November 1918.

Dr. A. L. Bernoulli.
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT
GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0073

Einleitung.

Der mächtige Aufschwung, den die Chemie in den letzten Dezennien erfahren hat, führte zu immer schärferen und präziseren Unterscheidungsmerkmalen. Die grosse Zahl der neu entdeckten Körper und das genauere Studium der Eigenschaften der einzelnen Verbindungen stellt die Chemiker vor die Aufgabe, aus der Fülle der Erscheinungsformen der Materie das Gesetzmässige herauszuschälen.

Die rein chemischen Methoden reichen nicht mehr aus, die den einzelnen Disziplinen gesetzten Schranken werden durchbrochen, und so sehen wir denn die Vertreter mehrerer Fakultäten an der Lösung der einen grossen Frage arbeiten, der Frage nach dem Wesen der Kraft, nach Konstitution und Ursprung der Materie, dem dankbarsten Problem, das seit Urgedenken das menschliche Denkvermögen zu immer höherem Flug anspornt.

Mit der lawinenhaften Häufung der Fragen geht Hand in Hand eine immer weitergehende Arbeitsteilung, und es ist das Bestreben jedes einzelnen, beim Aufbau dieses hehren Gebäudes mitzuwirken.

Mein Teil bestand darin, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Rupe, behilflich zu sein bei der Beschaffung von Beobachtungsmaterial, an dem die chemischen und physikalischen Erscheinungen optisch-aktiver Verbindungen verglichen, und Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen erkannt werden können.

Zur Erreichung der mir gesteckten Ziele war eine Zweiteilung der Arbeit wünschenswert.

Im I. Teil, dem rein chemischen, versuchte ich noch vorhandene Lücken im Tatsachenmaterial auszufüllen und

im II. Teil, dem optischen, war ich bestrebt, möglichst viele Erscheinungen auf ihre gemeinsame Ursache, die Konstitution der Materie, zurückzuführen.

Da dem Verfasser von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung erlaubt wurde, eine verkürzte Fassung der Arbeit zu drucken, erscheint nur ein Auszug aus dem chemisch-experimentellen Teil, sowie dem chemisch-theoretischen Teil.

Von den physikalisch-chemischen Messungen und deren Verwertung wurde ausführlich berichtet

1. Ueber die Reduktion des Oxymethylencamphers
   a) Apparatur und Messmethoden,
   b) Darstellung des pyrophoren Nickelkatalysators,
   c) Erkennung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte,
   d) Verwertung der Messergebnisse zur näheren Präzisierung des Reaktionsvorganges

in der Helvetica Chimica Acta[1].

2. Ueber den Zusammenhang zwischen Drehungsvermögen und Konstitution organischer Verbindungen, speziell über
   a) Kritik der bisher im hiesigen Institut verwendeten Regeln zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Drehungsvermögen und Konstitution.
   b) Diskussion eines einfachen Dispersionsgesetzes, Bestimmung einiger Konstanten (Ko, K_m λ_0^2).
      Geltungsbereich des als erste Annäherung zu betrachtenden Dispersionsgesetzes.
      Graphisches Verfahren.
   c) Normale und anomale Rotationsdispersionen.
      Die charakteristische Wellenlänge.
      Ermittlung der mittleren Messfehler.
      Genaue rechnerische Bestimmung der Dispersionskonstanten.
      Aufstellung von 3 Typen für anomale Dispersionserscheinungen.
   d) Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen.
      Der Aktivitätskoeffizient.
      Der veränderte Aktivitätskoeffizient.

wurden Mitteilungen veröffentlicht in Liebigs Annalen[2].

---

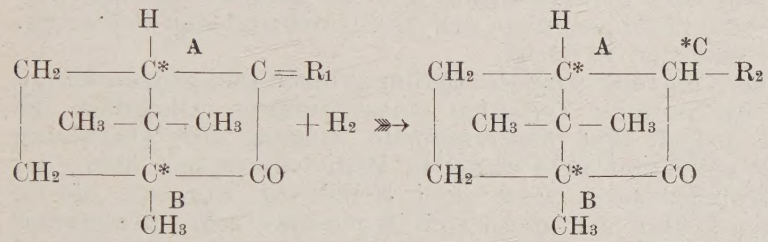
[1] Helvetica Chimica Acta I. 452 (1918). II. 205 (1919).
[2] (1919). Diese Abhandlung befindet sich zurzeit im Druck.

A. Chemisch-theoretischer Teil.

a) Gesättigte Derivate.

Die Reindarstellung flüssiger Methylcampherderivate bietet einige Schwierigkeiten, wenn als Ausgangsmaterial ein Methylencampherderivat gewählt wird.

Da bei der Hydrierung ein neues asymetrisches Kohlenstoffatom entsteht



können[1] in bezug auf optische Aktivität zwei verschiedene Körper gebildet werden.

1. Das neue asym. C. Atom bedingt eine Vergrösserung der Drehung (A + B) + C.
2. Das neue asym. C. Atom bedingt eine Verkleinerung der Drehung (A + B) — C.

Da in der Regel nicht nur die eine Form allein entsteht, wird voraussichtlich ein Gemisch der Körper (A + B) + C und (A + B) — C vorliegen. Für optische Untersuchungen sind Gemische von unbekannter Zusammensetzung wertlos und es war deshalb mein Bestreben, die vorherrschende Form zu isolieren.

Die Reinigung durch Destillation versagt meistenteils. Beim Camphylcarbinol ist die Spaltung der $CaCl_2$-Verbindung nicht ganz zuverlässig, weshalb auch die Reindarstellung über feste Ester versucht wurde.

[1] Bei der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel gelang es mir nicht, eine zweite Form zu fassen. Die Annahme, die Form (A + B) + C unterscheide sich in Siedepunkt, Schmelzpunkt oder Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien so wenig, dass deshalb eine Trennung von (A + B) — C nicht gelingt, scheint unwahrscheinlich. Da auch bei der Verarbeitung grosser Mengen (2—3 kg) die isomere Form nicht erhalten wurde, glaube ich, die Tatsache nur durch Annahme einer selektiven Wirkung des nahen aktiven Campherkomplexes erklären zu können, der zur Bildung nur *einer* Form Veranlassung gibt.

Die schwere Verseifbarkeit seiner Ester bedeutet ein neues Hindernis. Das langandauernde Kochen mit Säuren oder Basen gibt Anlass zu teilweiser Racemisierung und unter Wasserabspaltung zur Bildung von ungesättigten Derivaten.

Optisch einwandfreies Material erhalten wir nur durch Krystallisation. Die polarimetrischen Messungen fester Körper werden jedoch durch das Lösungsmittel in einer uns nicht in allen Teilen bekannten Weise beeinflusst. Es wird deshalb nicht verwunderlich sein, wenn wir bei der Verwertung der polarimetrischen Messungen in der Methylcampherreihe auf Komplikationen stossen. Es muss somit unser Bestreben sein, Mittel und Wege zu suchen, die uns gestatten, rein chemisch oder in Verbindung mit der Erforschung der Wirkung von Lösungsmitteln den noch vorhandenen Schwierigkeiten entgegen zu treten.

Das *Camphylcarbinol* zeigt im grossen und ganzen durchwegs das normale Verhalten eines primären Alkoholes. Es besitzt jedoch eine überraschende Neigung zur Abspaltung von Wasser und geht dabei in Methylencampher über, der die Grundsubstanz bildet einer Reihe von Körpern, die im hiesigen Institut des öftern zum Gegenstand sehr interessanter Abhandlungen[1] gemacht wurden. Diese grosse Neigung zur Wasserabspaltung, welche primären Alkoholen sonst fehlt, wird verursacht durch die Nachbarstellung der CO-Gruppe, die lockernd auf die OH-Gruppe einwirkt.

Bei der Darstellung von Estern stört die Bildung des Methylencamphers nicht gross, weil letzterer äusserst reaktionsfähig ist. Einzig die Darstellung des Natriumalkoholates will nicht gelingen.

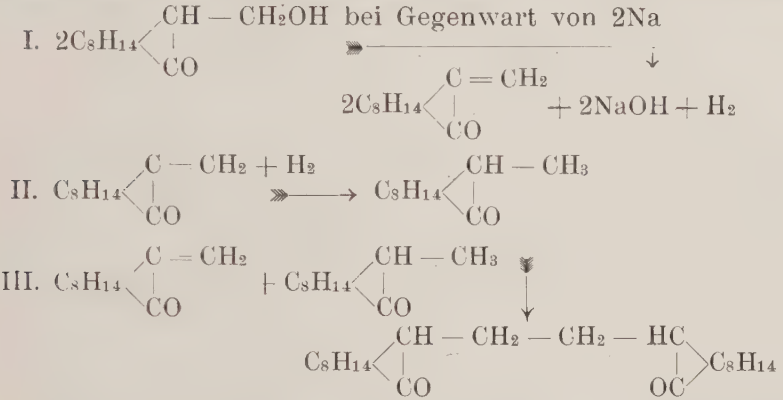
Lässt man metallisches Natrium auf Camphylcarbinol, einerlei ob in Substanz oder in indifferenten Lösungen, einwirken, so erhält man nicht das gewünschte Alkoholat, sondern es entsteht in guter Ausbeute ein schön krystallisierender Körper, von dem ich, gestützt auf die Ergebnisse von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, annehmen musste, er sei aus zwei Molekeln Methylcampher unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff gebildet worden.

Ich stellte eine grosse Zahl verschiedener Versuche an und konnte häufig beobachten, dass Methylencampher als Zwischenprodukt auftritt. Die grosse Reaktionsfähigkeit des Methylencamphers sowie die später zu erwähnende Wurtz-Fittigsche Synthese führte mich zur Lösung der Frage nach Entstehung und Konstitution des neuen Körpers.

---

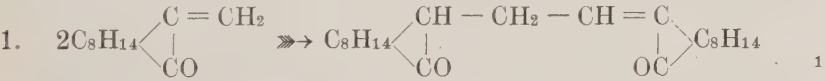
[1] H. Rupe und M. Iselin. Ann. **409** 327—57. M. Iselin Diss. Basel. W. Kussmaul Diss. Basel.

Diese seltsame Reaktion verläuft so, dass aus zwei Molekeln Camphylcarbinol 2 Mol. Wasser abgespalten werden. — I. Phase. — Das entstandene Wasser reagiert mit dem Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff, der 1 Mol. Methylencampher zu Methylcampher reduziert. — II. Phase. — In der III. Phase lagert der nicht hydrierte Methylencampher 1 Mol. Methylcampher an unter Bildung von *Dicamphyläthan*.



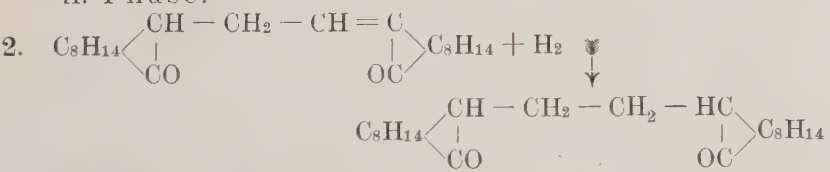
Es wäre ausserdem noch eine zweite gleichwertige Formulierung möglich, ich führe sie mehr der Vollständigkeit halber an, denn es ist gleichgültig, welcher Auffassung der Vorzug gegeben wird.

I. Phase: 1 Mol. Methylencampher lagert ein zweites Mol. an



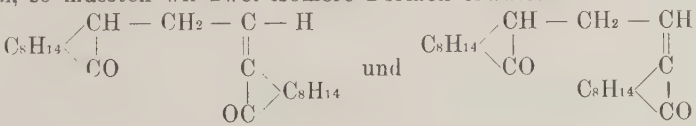
und erst nach stattgefundener Anlagerung wird die noch vorhandene Doppelbindung hydriert.

II. Phase:

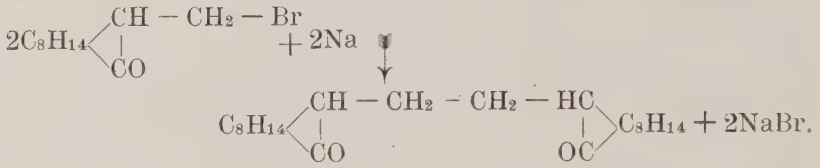


---

[1] Gelänge es nach der ersten Phase dieses Zwischenprodukt zu fassen, so müssten wir zwei isomere Formen erwarten.



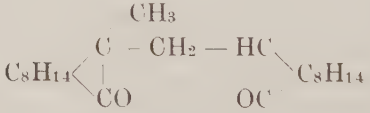
Entspricht eine dieser Auffassungen der Bildungsweise, so müsste sich derselbe Körper auch nach der Synthese von *Wurtz-Fittig* aus *Camphylbrommethan* und Natrium darstellen lassen.



Das auf solche Weise synthetisierte Dicamphyläthan zeigt nach der Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig genau die gleichen Eigenschaften wie das aus Camphylcarbinol oder Methylencampher in feuchten Lösungsmitteln erhaltene Produkt.

Analyse, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform sind Beweise für die Identität der Körper und bilden zugleich eine Stütze für die Formulierung des Reaktionsvorganges.

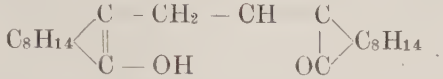
Neben dem Dicamphyläthan entsteht meistens nur in Spuren, hauptsächlich aber bei der Einwirkung von Natriumstückchen auf Methylencampher in trockenen Lösungsmitteln ein zweiter, dem Dicamphyläthan isomerer Körper von höherem Schmelzpunkt. Ich konnte leider nur eine ganz geringe Menge dieser isomeren Form fassen (sie reichte nur zur Ausführung einiger Analysen, genügte jedoch weder zu einer polarimetrischen Bestimmung, noch gelang es mir, eine einwandfreie Konstitutionsbestimmung auszuführen). Ich vermutete zuerst, es handle sich um ein Strukturisomeres, etwa von der Form



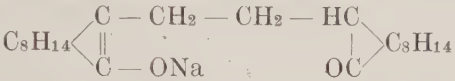
als ich aber denselben Nebenkörper auch bei der Wurtz-Fittigschen Synthese des Dicamphyläthans nachweisen konnte, musste ich über obige Konstitution Zweifel hegen. Wahrscheinlicher erscheint die Annahme, der Nebenkörper (Schmelzpunkt 258—260°) sei mit der niedriger schmelzenden Form stereosiomer. Durch die Hydrierung des Methylencamphers entsteht ein neues asym. Kohlenstoffatom, das in zwei Formen auftreten kann.

Ich gebe noch kurz eine weitere Formulierung für die Bildung des Nebenkörpers, ohne jedoch die eine oder andere Auffassung durch experimentelle Tatsachen stützen zu können.

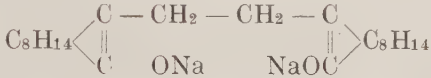
2 Moleküle Methylencampher lagern einander an (1. S. 17); das Zwischenprodukt geht in die Enolform über.



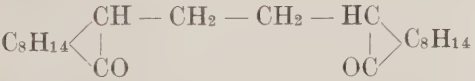
Die Hydroxylgruppe reagiert mit Natrium unter Bildung eines Natriumsalzes. Das freigewordene halbe Mol. Wasserstoff reduziert die Hälfte des vorhandenen Zwischenkörpers zu



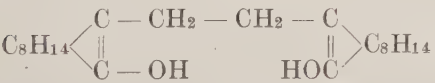
Tritt eine nochmalige Umlagerung in die Enolform ein, so kann schliesslich eine quantitative Hydrierung stattfinden und das Endprodukt wäre



Auf Zusatz von Wasser und durch die darauffolgende Behandlung mit Wasserdampf lagert sich die weniger beständige Enolform zum weitaus grössten Teil in Dicamphyläthan um, und nur ein kleiner Teil lässt sich als höher schmelzender Nebenkörper isolieren. Dem Körper vom Schmelzpunkt 258 bis 260° könnte somit folgende Konstitution zugeschrieben werden:

a)  stereoisomer mit Dicamphyläthan.

b)

c) 

Welcher von den drei Möglichkeiten der Vorzug zu geben ist, wird sich erst entscheiden lassen, wenn es gelingt, grössere Mengen des Körpers zu isolieren.

---

b) Ungesättigte Derivate.

Der Methylencampher, die Grundsubstanz einer ganzen Reihe von bereits beschriebenen Körpern[1] ist hauptsächlich wegen der grossen Reaktionsfähigkeit seiner Doppelbindung und zugleich wegen seiner leichten Zugänglichkeit in mancher

[1] H. Rupe, Ann. **409**, S. 327—357.

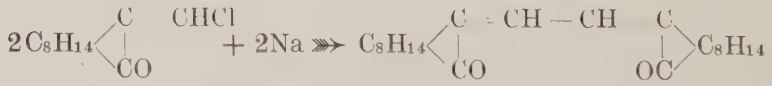
Beziehung recht interessant geworden. Wird bei dessen Darstellung sorgfältig alles vermieden, was zu einer Polymerisation oder Hydrierung führen könnte, so ist der Methylencampher mit geringer Mühe optisch rein zu erhalten. Minguins[1] „solide à forte ôdeur de camphre“ scheint in dieser Hinsicht nicht ganz einwandfrei zu sein. Es gelang mir trotz vieler Bemühungen nicht, den Methylencampher umzukrystallisieren. Presst man die nach der Vakuumdestillation in indifferentem Gas erhaltenen Kryställchen ab, so entsteht nach kurzer Zeit eine kleine Menge Oel. In verdünnter Luft destilliert, wird der Methylencampher schon nach zwei- bis dreimaligem Fraktionieren schwach gelblich und infolgedessen für zuverlässige Polarisation wertlos. Je mehr man destilliert, um so mehr steigt der Schmelzpunkt.[2]

Der Methylencampher addiert schon in der Kälte quantitativ Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Methylcampherhalogeniden. Er bildet mit Ammoniak[3] und Alkoholen[4] Anlagerungsverbindungen, die zum Teil recht beständig sind.

Auffallend ist die Leichtigkeit der Ueberführung in Methylcampher, die bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator in wenigen Minuten quantitativ verläuft. Von ganz besonderem Interesse sind die Additionsverbindungen von zwei Molekeln Methylencampher (s. Dicamphyläthan) und das analog gebaute *Cis- und Transdicamphoäthandien.*

Nachdem sich die Wurtz-Fittigsche Reaktion bei der Darstellung des Dicamphyläthans so gut bewährt hatte, war es interessant zu untersuchen, ob sich das Halogen der ungesättigten Methylencampherhalogenide ebenso glatt durch Na herausholen lässt, wie das der Fall war bei dem gesättigten Camphylbrommethan. Wie Rupe[5] und seine Mitarbeiter zeigten, reagiert Methylencampherchlorid gut mit Natriumacetessigester und Magnesiumhalogenkohlenwasserstoffen und es war vorauszusehen, dass auch die Wurtz-Fittigsche Synthese glatt verlaufen würde.

Nach der Formel



[1] Minguin C. r. 1903. **136** I 752.

[2] K. Takagi bestimmte den F. P. desselben nach der vierzehnten Destillation zu 77°.

[3] W. Kussmaul. Diss. Basel.

[4] Vergl. Methyl und Aethyläther des Camphylcarbinols.

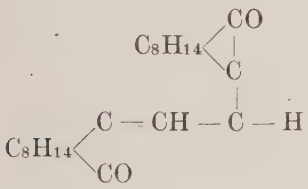
[5] Rupe und Burckhardt Ber. **49** II 2547—2563 (1916).

müsste der Körper in der Cis- und Transform entstehen. Beide Körper sind wegen der grossen Unterschiede der Löslichkeit leicht zu trennen, und wegen der chromophoren Eigenschaften des Campherrestes stark gefärbt. Die Gesamtausbeute beider Körper schwankt zwischen 90 und 98 % d. Th., die der niedrig schmelzenden Form (238—239½) beträgt 50—60 %; von der höher schmelzenden Form konnte ich nie mehr wie 30 bis 40 % isolieren.

Um Stereoisomerie kann es sich in diesem Fall nicht handeln, weil bei der Synthese kein neues asym. C-Atom gebildet wird. Strukturisomerie ist durch die Art der Reaktion ausgeschlossen. Es kann sich somit nur um Cis-Transisomerie handeln. Versuche, die eine Form in die andere überzuführen, versagten.

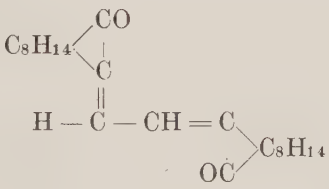
Ich teile in Analogie zu ähnlichen Fällen der niedriger schmelzenden und leichter löslichen Form die Formel I (cis); der höher schmelzenden, schwer löslichen Form die Formel II (trans), ohne dabei eine ganz bestimmte Ansicht äussern zu wollen.

I



cis

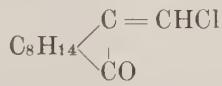
II



trans

c) Einwirkung von Magnesium und Magnesiumhalogenkohlenwasserstoffen auf Camphylbrommethan.

Das ungesättigte Methylencampherchlorid:



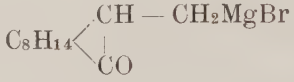
reagiert unter ganz bestimmten Bedingungen mit Magnesium, aber jedenfalls nicht unter Bildung eines normalen Additionsproduktes, denn bei der Zersetzung mit Wasser konnte nicht, was man sonst hätte erwarten müssen, Methylencampher aufgefunden werden[1], sondern es waren zwei feste, krystalli-

[1] M. Iselin, Diss. Basel.

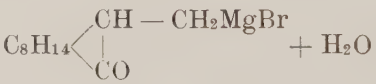
sierende Körper entstanden, ein weisser und ein gelber, beide müssen noch näher untersucht werden.

Dagegen reagiert jenes Chlorid sehr glatt mit Grignardschen Salzen nach der Gleichung

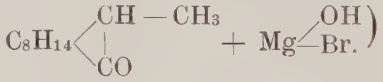
Ich glaubte nun, dass Camphylbrommethan, in welchem das Halogen an einem gesättigten Alkyl haftet, leicht und normal mit Magnesium im Sinne der Bildung eines Additionsproduktes



reagieren würde. In dieser Annahme sah ich mich aber getäuscht, das Bromderivat lagert sich offenbar nur sehr schwierig an Magnesium an, denn trotz Variierung der Versuchsbedingungen konnten beim Zersetzen mit Wasser nur Spuren von Methylcampher nachgewiesen werden. (Aus



müsste sich bilden



Aber auch die Umsetzung mit Magnesiumhalogenkohlenwasserstoffen erfolgt nicht so glatt wie mit Methylencampherchlorid; die entstandenen Produkte enthalten noch Halogen und müssen erst davon befreit werden. Es ist in der Tat auffallend, dass das am gesättigten Rest haftende Halogen Magnesium gegenüber nicht reaktionsfähiger ist. Ich behandelte die halogenhaltigen Produkte mit alkoholischem Kali. Nach 1—2stündigem Kochen erhielt ich ein halogenfreies Produkt, das jedoch nicht in allen Fällen völlige Gewähr für absolute Reinheit bietet.

War z. B. unverändertes Camphylbrommethan der Grund, weshalb im Reaktionsprodukt Halogen nachgewiesen werden konnte, so musste sich daraus beim Behandeln mit alkoholischem Kali Methylencampher bilden. Dort, wo der Siedepunkt des gesuchten Körpers sehr verschieden ist von dem des Methylencamphers, gelingt eine Trennung durch fraktionierte Destillation. Dort aber, wo der Siedepunkt nur um einige Grade verschieden ist von dem des Methylencamphers,

versagt auch diese Methode und der Körper ist für optische Untersuchungen wertlos.

Die Entfernung des Halogens durch Kochen mit alkoholischem Kali hat zudem noch den Nachteil, dass ungesättigte Verbindungen entstehen können, die chemisch vielleicht nicht nachzuweisen sind und dennoch von grossem Einfluss sein können auf die Rotationsdispersion.

Speziell die Rotationsdispersion des Benzilcamphers zeigt, wie vorsichtig man vorgehen muss, wenn es sich darum handelt durch Einwirkung von Magnesiumhalogenkohlenwasserstoffen auf Camphylbrommethan oder analoge Verbindungen Material für optische Untersuchungen herzustellen. Benzilcampher wurde früher schon von Haller und Minguin[1] durch Reduktion von Benzalcampher dargestellt und als einen festen weissen Körper vom Schmelzpunkt 51—52° beschrieben. Da der durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Camphylbrommethan gewonnene Benzilcampher flüssig ist und auch im Kältegemisch nicht erstarrte, wiederholte ich die Versuche von Haller und Minguin. Durch Reduktion von Benzalcampher in schwach essigsaurer Lösung mit 3%igem Amalgam erhielt ich ein nicht erstarrendes Oel von gleichem Kochpunkt wie das aus Camphylbrommethan dargestellte Präparat. Die optische Untersuchung jedoch zeigt im Gegensatz zu dem chemischen Befunde eine geringe Abweichung. Der aus Camphylbrommethan hergestellte Benzilcampher dreht die Ebene des polarisierten Lichtes etwas stärker als das nach der Vorschrift von Haller und Minguin gewonnene Präparat. Ob dieser Unterschied auf der Bildung einer stereoisomeren Form (Fall II) zurückzuführen ist, oder ob die stärkere Drehung meines Präparates bedingt ist durch die Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen (entstanden durch die Behandlung mit alkoholischem Kali) bleibt vorderhand unentschieden. Beiden Methoden haftet eine gewisse Unsicherheit an, und wir werden erst dann etwas Bestimmtes aussagen können, wenn ein grösseres Beobachtungsmaterial vorliegen wird.

[1] Haller und Minguin l. c.

B. Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Camphylcarbinols.

a) Ueber die Chlorcalciumverbindung.

Rohcarbinol[1] wird mit dem gleichen Gewicht fein gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium zu einem Brei angerieben und solange wie möglich gut durchgeknetet. Die Masse erstarrt bald zu einem harten Kuchen, den man nach ein bis zwei Tagen grob zerkleinert und unter Benzol fein zerreibt, abnutscht und drei- bis viermal mit Benzol gründlich auswäscht. Die trockene gepulverte reinweisse Chlorcalciumverbidung zerfällt beim Schütteln mit Wasser in die Komponenten und das gereinigte[2] Carbinol wird unter vermindertem Druck destilliert. Das Camphylcarbinol geht ohne jeglichen Vorlauf bei 138 bis 139° 8½ mm über.

b) Durch Verseifung verschiedener Ester des Camphylcarbinols.

Benzoesäureester:

18.2 g (1/10 Mol.) gereinigtes Camphylcarbinol werden in 11,8 g (3/20 Mol.) Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 17,5 g (5/40 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben. Man erwärmt zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbad und giesst die gelblichbraune, dicke Flüssigkeit unter Rühren in viel kaltes Wasser oder noch besser in stark verdünnte Kalilauge. Die Ausbeute aus nahezu reinem Ester beträgt 21,8 g, = 98 % d. Th. Die erste Krystallisation liefert Prismen oder Tafeln von Fp. 96—97°.

Analyse:

0,1473 g Substanz gaben 0,4065 g CO_2 und 0,1005 g H_2O

$C_{18}H_{22}O_3$	C	H
Berechnet	75.48 %	7,75 %
Gefunden	75.28 %	7.63 %

[1]) Als Rohcarbinol bezeichne ich das Reaktionsprodukt der Hydrierung des Oxymethylencamphers.

[2] Unter gereinigtem Carbinol verstehe ich in der Folge immer nur den durch Zersetzung der Chlorcalciumverbindung erhaltenen Alkohol.

Verseifung des Benzoesäureesters.

Wie schon Rupe[1] erwähnt, lässt sich das Benzoylderivat nur schwer in seine ursprünglichen Komponenten spalten. Die Verseifung mit Alkalien ergibt ohne Ausnahme den durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol entstandenen Methylencampher. Mit schwachen Alkalien (z. B. Barytwasser) erhält man daneben sehr schwankende Mengen von Aethyl- oder Methyläther beim Arbeiten in äthyl- oder methylalkoholischer Lösung.

Die Spaltung mit Säuren geht langsamer vor sich. Folgende Vorschrift ergab die besten Ausbeuten:

18,5 g Benzoylester werden mit 50 ccm 50prozentiger Schwefelsäure und der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohol sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch giesst man in Wasser und äthert aus. Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ergibt 7,5 g eines Gemisches von Methylencampher und Benzoesäureäthylester, 4,5 g Camphylcarbinol neben 2,5 g unverändertem Benzoylester. Die Ausbeute von 40—45 % d. Th. konnte durch Veränderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden.

Formylester des Camphylcarbinols.

10 g gereinigtes Carbinol und 15 g 85 bis 90prozentige Ameisensäure werden während zwei Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch wird mit Eis versetzt und schliesslich mit Bicarbonat neutralisiert. Aus der schwach alkalischen Lösung scheidet sich der Ester als gelblich-weisser Körper aus. Ausbeute 11,5 g = 98 % d. Th.

Nach zweimaliger Krystallisation erhält man schöne, lange, seidenglänzende Nadeln vom Fp. 74¼—74½ °. Rascher wie durch Krystallisation ist das Formylderivat durch Destillation rein zu erhalten.

Analyse:

0,1950 g Substanz gaben 0,4899 g CO_2 und 0,1476 g H_2O

$C_{12}H_{18}O_3$	C	H
Ber.	68,53 %	8.61 %
Gef.	68,45 %	8,51 %

Die Verseifung des Formylderivates mit Säuren in Essiglösung liefert gute Ausbeuten an Carbinol (bis zu 77 % d. Th.), doch lässt sich das Reaktionsgemisch durch Destillation nicht trennen. Reines Camphylcarbinol kann daraus über die Chlorkalziumverbindung gewonnen werden.

[1] H. Rupe Helv. I. 464—465.

Acetylcamphylcarbinol.

9,1 g gereinigtes Carbinol und 5,5 g Essigsäureanhydrid werden während drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nachher erhitzt man während einer Minute zum Sieden und giesst nach dem Abkühlen in kaltes Wasser, neutralisiert mit Soda, nimmt in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilauge durch. Die Rektifikation mit Raschigscher Kolonne liefert 10,6 g (ca. 95 % d. Th.) farbloses, dickflüssiges, angenehm esterartig riechendes Oel vom $Kp_{10\,mm}$ 148½ bis 149°. In Wasser ist der Acetylester sehr wenig löslich.

Analyse:

0,1706 g Substanz gaben 0,4350 g CO_2 und 0,1370 g H_2O

$C_{13}H_{20}O_3$	C	H
Ber.	69,60 %	8,99 %
Gef.	69,56 %	8,98 %

Versuche zum Nachweis der Campherketogruppe im Camphylcarbinol.

1. Oxim des Camphylcarbinols.

10 g Camphylcarbinol wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in konzentrierter wässriger Lösung zugegeben. Die schlierenfreie Lösung wurde hernach mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd versetzt und im Wasserbad langsam bis auf 40° erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen schied sich beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern kein Oxim ab. Ich vermehrte den Gehalt an Hydroxylaminchlorhydrat auf 8 g, den des Kaliumhydroxyds auf 6 gr. Bei 40—60° findet eine Reaktion statt, die jedoch nicht zum gesuchten Oxim führte, sondern ich erhielt zunächst eine gelbbraune Schmiere. Nach der Behandlung mit Wasserdampf rieb ich den Rückstand mit verdünnter kalter HCl an und konnte durch Umkristallisieren einen weissen, festen Körper vom Schmelzpunkt 200 bis 204° erhalten, der sich als identisch erwies mit dem von Takagi[1] beschriebenen stickstoffhaltigen Derivat.

Es gelang mir nicht durch Variation[2] der Versuchsbedingungen das gesuchte Oxim zu erhalten.

---

[1] K. Takagi Diss. S. 30—31.

[2] So wurde zum Beispiel versucht, die Reaktion durch Zusatz von $ZnCl_2$ zu beschleunigen.

2. Phenylhydrazon.

a) Mit Phenylhydrazin reagiert die Ketogruppe des Camphylcarbinols nicht.

3 g Phenylhydrazin wurden mit wenig Wasser vermischt, etwas Eisessig zugegeben und mit 5 g Camphylcarbinol mehrere Stunden tüchtig geschüttelt. Nach mehrtägigem Stehen war keine merkliche Menge Phenylhydrazon gebildet worden. Ich setzte deshalb eine Reihe ähnlicher Versuche an, wobei ich sowohl Konzentration wie Aufeinanderfolge der verwendeten Reagenzien veränderte. In der Kälte entstand kein Phenylhydrazon. Erwärmt man kürzere Zeit auf dem Wasserbad, so scheiden sich wenige hellgelbe Oeltröpfchen ab. Durch längeres sogar tagelanges Heizen konnte die sehr geringe Ausbeute nicht verbessert werden und ich gab wegen allzugrosser Materialverschwendung die Versuche auf.

b) Mit frisch dargestelltem p.-Bromphenylhydrazin stellte ich ebenfalls eine Reihe von Versuchen an. Aber auch diese oft mit gutem Erfolg angewandte Methode versagte vollständig.

3. Semicarbazon.

Die Versuche führten wohl zu einem einheitlichen Körper, doch war das nicht das gesuchte Semicarbazon.

5 g Camphylcarbinol in wenig Alkohol gelöst, wurden zu einer Lösung von 3 g Semicarbazid in wenig Wasser gegeben. Nach Zusatz der berechneten Menge von alkoholischem Kaliumacetat wurde ½—1 Stunde auf 30—35° gehalten und hernach 3 Tage stehen gelassen. In den ersten 24 Stunden schieden sich wenige schöne Kriställchen ab, deren Menge von Tag zu Tag grösser wurde. Ich filtrierte ab und krystallisierte aus Ligroin um. Der neue Körper ist in Wasser ziemlich löslich. Durch Extraktion des Filtrates mit Aether kann die Ausbeute merklich verbessert werden. Bei der Kristallisation aus Ligroin bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück, der mit verdünnter Salzsäure angerieben und stark erwärmt leicht bis auf Spuren in Lösung geht. Versetzt man die filtrierte Lösung mit Ammoniak, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der weiter nicht untersucht wurde.

Das aus Ligroin umkristallisierte Produkt wird beim Aufbewahren an der Luft weich und teigig, löst sich leicht in Alkohol und scheidet sich auf vorsichtigen Wasserzusatz nach 2—3tägigem Stehen in schönen, weissen, asbestartigen Blättchen aus. Schmelzpunkt 79—80°.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1346 g CO_2 = 0,3314 g H_2O = 0,1228 g
Daraus gefunden C = 67,17 % H = 10,21 %

Stickstoff:
Angewandte Substanz 0,0965 g 12,5 ccm N bei 738 mm und 20°
Gefunden N = 14,32 %.

Die Analysen lassen auf eine Bruttoformel $(C_{11}H_{20}N_2O)x$ schliessen.

C = 67,30 % H = 10,27 % N = 14,28 %.

Die gefundenen Werte weichen stark ab von denjenigen des erwarteten Semicarbazones.

$C_{12}H_{21}N_3O$; Ber. C = 64,53 % H = 9,48 % N = 18,83 %.

Die bisher zum Nachweis der Ketogruppe angestellten Versuche versagten. An der Existenz der Ketogruppe kann aber trotz dieser negativen Versuche nicht gezweifelt werden. Wir ersehen daraus nur, wie wenig reaktionsfähig die Ketogruppe des Camphylcarbinols ist.

Camphylbrommethan.

a) Zu 20 g Camphylcarbinol lässt man langsam, unter starkem Rühren und Kühlen 20 g Phosphortribromid tropfen und rührt nach beendeter Zugabe zweckmässig noch 1 bis 2 Stunden, worauf man vorsichtig bohnengrosse Eisstückchen einträgt. Beim Neutralisieren mit gut gekühlter Aufschlemmung von Bicarbonat fällt das weisse pulverige, in Wasser kaum lösliche Bromid aus. Ausbeute 26 g = 96 % d. Th.

b) In einer Weithalsflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel löst man 70 g Methylencampher in wenig Eisessig, leitet zunächst bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden Bromwasserstoffgas ein und sättigt vollends unter Eiskühlung. Man verschliesst die Flasche und lässt 1—2 Tage im Eisschrank stehen. Der grösste Teil des Camphylbrommethans scheidet sich in grossen Krystallen ab. Den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit viel Wasser. Ausbeute aus reinem Methylencampher 90—95 % d. Th. Nach einmaligem Umlösen erhält man das reine Camphylbrommethan vom Fp. 66—67°. In Alkohol und Eisessig ist das Bromid in der Kälte schwer, in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte leicht löslich. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist das Camphylbrommethan flüchtig; sein Dampf riecht nach Campher.

Analyse:

0,1676 g Substanz gaben 0,1285 g AgBr.
Aus $C_{11}H_{17}OBr$
Br Ber. 32,60 % Gef. 32,62 %

Methylencampherdibromid.

10 g Methylencampher werden in wenig Eisessig gelöst. In die gekühlte Lösung lässt man im Sonnenlicht 3 ccm Brom langsam zutropfen. Die Bromfarbe verschwindet ohne HBr-Entwicklung fast augenblicklich bis aller Methylencampher umgewandelt ist. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse, lange Nadeln ab. Ausbeute: 18 g (90 % d. Th.) Die Krystallisation aus Alkohol liefert weise Nädelchen vom Schmelzpunkt 108—109°. Das Dibromid ist in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig schwer löslich, sehr leicht dagegen in Chloroform und Benzol.

Analyse.

Angewandte Substanz I 0,3328 g gefunden AgBr. 0,3859 g
„ „ II 0,2012 g „ 0,2340 g
Aus $C_{11}H_{15}OBr_2$ berechnet 49,48 % gefunden I 49,35 %
II 49,49 %

Methylencampher.

a) Durch HBr-Abspaltung aus Camphylbrommethan.

Wir lösen 30 g Camphylbrommethan in Alkohol, geben 30 g methylalkoholisches Kali (2 : 3) zu und kochen unter Rückfluss 2—3 Stunden.

Das Reaktionsgemisch, aus dem sich viel KCl abgeschieden hat, giesst man in Wasser aus, säuert mit verd. H_2SO_4 schwach an, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung über geglühtem $MgSO_4$. Man destilliert den Aether sorgfältig ab (Raschigsche Kolonne, weil der Methylencampher schon mit Aetherdämpfen flüchtig ist) und fraktionniert den Rückstand mit hohem Aufsatz unter vermindertem Druck. Man erhält zwei Fraktionen.

Bad	Dampf	Druck	Bemerkungen
105—125°	89—106°	9¼ mm	vollständig farbloses, sehr bald erstarrendes Oel von starkem, campherähnlichem Geruch. 16,5 gr = 80—85 % d. Th.
125—145°	117—121°	9¼ mm	farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel 4,4 g[1].

Durch wiederholte Destillation[2] mit Aufsatz erhält man den reinen Methylencampher von konst. Kp. 9 mm 85—85¼°.

---

[1] Wahrscheinlich der Aethyläther des Camphylcarbinols.

[2] Sämtliche Destillationen müssen in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre geschehen, weil sich der Methylencampher auch in stark verdünnter Luft sehr bald gelblich färbt.

b) Durch Wasserabspaltung aus Camphylcarbinol.

30 g Camphylcarbinol und 30 g methylalkoholisches Kali werden während 3 bis 4 Stunden auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird nach der sub a gegebenen Vorschrift aufgearbeitet. Man erhält 24 g. (= 90 % d. Th.) reinen Methylencampher[1] vom Schmelzpunkt $43^1/_2$—44°. Der Methylencampher erstarrt bei 30—35° zu einer weissen krystallinischen Masse, er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und riecht angenehm campherartig. Alle Versuche, den Methylencampher durch Umkrystallisieren zu reinigen, blieben erfolglos.

(Zu leicht löslich in allen Solventien.)

Analyse:

Angew. Subst.	CO_2	H_2O	daraus	C	H
0,2086 g	0,6150 g	0,1821 g		80,41 %	9,77 %
0,1240 g	0,3658 g	0,1101 g		80,46 %	9,93 %
Aus $C_{11}H_{16}O$ berechnet				80,44 %	9,81 %

Methylcampher.

Bei der Darstellung von Camphylbrommethan aus dem bei der Hydrierung von Oxymethylencampher durch Nebenreaktion entstandenen Gemisch von Methylen- und Methylcampher wird nur der Methylencampher in Camphylbrommethan übergeführt. Der Methylcampher bleibt unverändert und befindet sich in der oben erwähnten milchigen Flüssigkeit. Er wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand destilliert. Nach 2—3maligem Fraktionieren erhält man den reinen Methylcampher vom Siedep. $10^1/_2$ mm 90—91° als farbloses, bald zu einer krystallinischen, methylencampherähnlichen Masse erstarrendes Oel, von etwas schwächerem Camphergeruch als der Methylencampher. Rascher und sofort rein erhält man denselben durch Hydrierung von reinem Methylencampher oder des bei der Aufarbeitung des Carbinols gewonnenen Gemisches. Zur Hydrierung bedient man sich mit Vorteil der weiter oben beschriebenen Reduktionsmethode mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator. Man gewinnt auf diese Weise in fast quantitativer Ausbeute den konstant siedenden Methylcampher.

---

[1] In ebenfalls sehr guter Ausbeute erhält man Methylencampher beim Kochen einer Lösung von Camphylcarbinol in 70prozentiger Schwefelsäure. Vergl. W. Kussmaul, Diss., Basel.

Siedepunkt $9^1/_2$ mm 88—89°. Schmelzpunkt $37^1/_2$—$38^1/_2$°. Der Methylcampher ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

0,1742 g Substanz gaben 0,5064 g CO_2 u. 0,1695 g H_2O

		C	H
$C_{11}H_{18}O$	Ber.	79,35 %	10,90 %
	Gef.	79,46 %	10,92 %

Valeriansäureester des Oxymethylencamphers.

30 g Oxymethylencampher vermischt mit 30 g Valeriansäurechlorid werden 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus dem Luftkühler entweichen HCl-Dämpfe. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird in Aether aufgenommen und so lange mit verdünnter, kalter Lauge geschüttelt, bis alle unveränderte Valeriansäure und der nicht in Reaktion getretene Oxymethylencampher entfernt sind. Die ätherische Lösung des Esters trocknet man über geglühtem $MgSO_4$, destilliert den Aether ab und rektifiziert in Vakuum. Bei 9 mm und 168—174° erhält man 23 g Ester.

Der Valeriansäureester des Oxymethylencamphers ist ein schwerflüssiges, nur in dicker Schicht schwach gelblich erscheinendes Oel von angenehmen Geruch. Es ist weder Campher- noch Valeriansäuregeruch wahrzunehmen. Siedepunkt 9 mm 168—168°.

Analyse:

Angew. Substanz	CO_2	H_2O	C	H
I. 0,1937	0,5168	0,1596	72,79 %	9,23 %
II. 0,1706	0,4556	0,1389	72,84 %	9,11 %
berechnet aus $C_{16}H_{24}O_3$			72,69 %	9,15 %

Mit gleich guter Ausbeute lässt sich der Valeriansäureester des Oxymethylencamphers darstellen aus dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers und dem Säurechlorid oder aus Oxymethylencampher und Valeriansäure durch Einleiten von wenig trockenem Salzsäuregas nach 1—2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur.

Valeriansäureester des Camphylcarbinols.

9,4 g Camphylcarbinol werden in 8,0 g Pyridin gelöst und unter Kühlung portionenweise mit 8,0 g Valeriansäurechlorid versetzt. Ist alles Säurechlorid zugegeben, so erwärmt man das Reaktionsgemisch während zwei Stunden auf 120°, giesst nach dem Abkühlen auf Eis, macht mit Soda leicht alkalisch und nimmt in Aether auf. Man schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Salzsäure und trocknet über geglühtem $MgSO_4$. Die Vakuumdestillation liefert neben 4,8 g Vorlauf (in der Hauptsache Methylencampher und Camphylchlormethan), 4,8 g (36 % d. Th.) eines dünnflüssigen, in dicker Schicht etwas gelblich gefärbten, geruchlosen Oeles vom Siedepunkt 9 mm 164—165°.

Analyse:

Angew. Subst.	CO_2	H_2O	C	H
0,1582 g	0,4185 g	0,1371 g	72,17 %	9,70 %
0,1897 g	0,5018 g	0,1645 g	72,16 %	9,70 %
berechnet aus $C_{16}H_{26}O_3$			72,16 %	9,84 %

Dicamphyläthan.

Von den vielen Versuchen zur Darstellung des Dicamphyläthans ergaben die folgenden zwei Vorschriften die günstigsten Resultate:

Man löst 1 Mol. Camphylcarbinol oder 1 Mol. Methylencampher in der 8—10fachen Menge Benzol, gibt 1 Mol. Natrium hinzu und hält während 4—5 Stunden auf 125—130°.

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus einer roten Lösung und einem weissen, gallertartigen Körper, wird mit Wasserdampf behandelt. Im Kolben bleibt neben einem weissen festen Körper (94 % d. Th.) eine alkalisch reagierende Lösung, die beim Ansäuern sehr wenig festes Produkt abscheidet. Das Destillat enthält noch Spuren von Methylencampher. Nach der Krystallisation des festen Kolbenrückstandes zeigt der in guter Ausbeute entstandene Körper den Fp. 208—209°.

Analyse des I. aus Camphylcarbinol, des II. aus Methylencampher erhaltenen Körpers:

Angew. Substanz	CO_2	H_2O	C	H
I. 0,1767 g	0,5169	0,1649	79,81 %	10,44 %
II. 0,2011 g	0,5886	0,1854	79,85 %	10,32 %
Aus $(C_{11}H_{17}O)_2$ berechnet			79,94 %	10,37 %

Durch fraktionierte Krystallisation erhält man aus grossen Mengen Rohprodukt noch wenig hochschmelzende Anteile eines gegen Brom und Permanganat beständigen Körpers.

Analyse:

Angew. Substanz	CO_2	H_2O	C	H
0,1780 g	0,5221	0,1619	80,02 %	10,18 %
0,1786 g	0,5224	0,1625	79,80 %	10,18 %
Aus $C_{22}H_{34}O_2$	berechnet		79,94 %	10,34 %

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin liefert als Mol.-Gewicht 320. Das Mol.-Gewicht für $C_{22}H_{34}O_2$ ist 330,4.

Naphtalin Fp. 84,7°	16,062 g
Angew. Substanz	0,3150 g
Gefrierpunkterniedrigung	0,423°
Mol.-Gewicht bestimmt	320

Wurtz-Fittigsche Synthese.

Man versetzt 20 g Camphylbrommethan in absolutem Aether, gelöst mit 4 g gekörntem Natrium. Das Natrium färbt sich in wenigen Sekunden goldgelb und überzieht sich bald mit einer gelblich-weissen Kruste. Dämpft man die Reaktion nicht durch starkes Kühlen, so gerät der Aether ins Sieden. Nach 2—3stündigem Stehen ist die Hauptreaktion vorbei und das Gemisch wird 18—36 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die das Natrium umgebende Schicht löst sich teilweise im Aether. Das Natrium wird meistens vollständig aufgebraucht. Man dekantiert ab, gibt zum Rückstand etwas Alkohol, um eventuell noch vorhandenes Natrium zu zerstören, vereinigt Alkohol und Aether und destilliert direkt mit Wasserdampf. Es hinterbleibt ein weisser, fester Körper, den man abnutscht, zur Entfernung von NaBr. gut auswäscht und trocknet. Ausbeute 12 gr. (90 % d. Th.)

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes schwankt zwischen 208 und 230°. Die Krystallisation aus Ligroin, Petroläther und Alkohol liefert glatt bei 209—210° schmelzende Oktaeder oder strahlenförmig angeordnete Prismen.

Aus den Mutterlaugen gewinnt man geringe Mengen höher schmelzender Anteile, 209—230°, ohne dass es aber gelänge, den hochschmelzenden Körper zu isolieren.

Die Art der Krystallisation, die Schmelzpunktsveränderungen und die charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse eines Gemisches lassen untrüglich darauf schliessen, dass neben dem Dicamphyläthan immer (oft allerdings nur spurenweise) die bei 258—259° schmelzende, vermutlich isomere Form entsteht.

Analyse:

Angew. Substanz	CO_2	H_2O	C	H
0,1819 g	0,5334	0,1701	80,00 %	10,46 %
Berechnet aus $C_{22}H_{34}O_2$			79,94 %	10,37 %

Der Schmelzpunkt und die Krystallform lassen keinen Zweifel an der Identität der entstandenen Körper aufkommen, dessen Konstitution jetzt durch die Wurtz-Fittigsche Synthese gegeben ist.

Das symmetrische Dicamphyläthan ist in Wasser unlöslich, in kaltem Eisessig, Alkohol, Petroläther, Ligroin, Toluol und Benzol schwer, bei Siedehitze leicht und in Chloroform und geschmolzenem Naphtalin leicht löslich.

Cis- und Transdicamphoäthandien.

Man löst 26 g Methylencampherchlorid in absolutem Aether, gibt 2,9 g gekörntes Natrium zu, setzt einen mit $CaCl_2$ Verschluss versehenen Kühler auf und verhindert durch äusserliche Kühlung eine zu heftige Reaktion. Das Natrium überzieht sich mit einer gelblich-roten Schicht, die zum Teil in Lösung geht. Nach dem Abflauen der ersten starken Reaktion erwärmt man drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad und behandelt hernach das violett-braune Reaktionsgemisch mit Wasserdampf. Es destilliert dabei etwas unverbrauchtes Methylencampherchlorid über. Der nicht flüchtige Teil ballt sich zu festen gelben Körnern zusammen, die abgenutscht, getrocknet (Ausbeute 20,2 g), pulverisiert und mit Petroläther wiederholt ausgeschüttelt werden. Die Lösung färbt sich stark gelbbraun und der unlösliche, sandige Teil hellt sich dementsprechend auf. Sämtliche Filtrate werden vereinigt, der grösste Teil des Petroläthers wird abdestilliert und der Rückstand zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Es scheiden sich rötlich-gelbe Tetraeder aus, die nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation den konstanten Schmelzpunkt 238—239½° zeigen (Cis-Form). Ausbeute 60 %.

Der beim Ausschütteln mit Petroläther nicht lösliche Teil wird zweckmässig aus Eisessig umkrystallisiert und bildet in reinem Zustand feine grünlich-gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 282—283° (Trans-Form). Ausbeute 30—40 %.

Die Cis-Form ist in allen organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich wie die Trans-Form, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Benzol nicht polarisiert wurde.

Analyse:

Angew. Substanz		CO_2	H_2O	C	H
a) Cis-Form	0,1583 g	0,4689	0,1321	80,81 %	9,33 %
b) Trans-Form	0,1805 g	0,5360	0,1500	81,01 %	9,30 %
Berechnet aus	$C_{22}H_{30}O_2$			80,93 %	9,27 %

Die Einwirkung von Magnesiumhalogenkohlenwasserstoffen auf Camphylbrommethan[1].

a) Benzilcampher.

Man stellt sich aus 5 g Magnesiumspänen und 31,5 g Brombenzol in 100 ccm Aether eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid her, die man anderntags auf 50 g Camphylbrommethan in ätherischer Lösung einwirken lässt. Die ersten Anteile des portionenweise zugesetzten Grignardsalzes bewirken eine heftige Reaktion. Die Zugabe erfolgt so, dass der Aether in dauerndem, schwachem Sieden erhalten wird. Wenn alles Phenylmagnesiumbromid zugefügt ist, destilliert man die Hälfte des Aethers und hält das Reaktionsgemisch auf dem Dampfbade während 6 Stunden in gleichmässiges Sieden. Anhaltendes, nicht zu starkes Rühren kürzt die Reaktionsdauer wesentlich ab. Man versetzt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 20prozentiger Salzsäure, ätherт aus und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat. Die Rektifikation im Vakuum ergibt neben einem beträchtlichen Vorlauf (destilliert farblos über, färbt sich nach einiger Zeit rot bis dunkelrotbraun; Siedetemperatur 135—170° $_{9\ mm}$) 13,2 g eines halogenhaltigen, gelblich gefärbten Oels vom Kp. $_{8\ mm}$ 167—188°. Das festhaftende Halogen entfernt man durch 2—3maliges Kochen mit alkoholischem Kali, und erhält schliesslich den konstant siedenden Benzilcampher vom Kp. $_{10\ mm}$ 180—181° als farbloses, dickes, vollkommen halogenfreies, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel, dessen Analyse folgende Werte ergibt:

Angew. Subst.	CO_2	H_2O	C	H
0,2065 g	0,6365 g	0,1671 g	84,09 %	9,06 %
Berechnet aus	$C_{17}H_{22}O$		84,23 %	9,15 %

Propylcampher.

Man überschichtet 3,8 g Magnesiumspäne mit Aether, setzt ein Körnchen Jod zu und lässt langsam 15 g Aethylbromid zutropfen. Die erhaltene Grignardlösung gibt man portionenweise zu 25 g Camphylbrommethan in ätherischer Lösung. Die Reaktion verläuft anfangs sehr glatt, muss jedoch durch 5—6stündiges Kochen zu Ende geführt werden. Man kühlt hernach gut ab, versetzt mit Eis und 20prozentiger Salzsäure, ätherт aus und trocknet über geglühtem Magnesium-

[1] Vergl. die ungekürzte Fassung sowie H. Rupe III. Abh. Helv. II 230.

sulfat. Die Rektifikation im Vakuum liefert ein halogenhaltiges Produkt, das durch Kochen mit alkoholischem Kali halogenfrei erhalten wird. Der Propylcampher ist ein farbloses, dickliches Oel vom Kp. $_{8\,mm}$ 128—130°.

Analyse:

Angew. Substanz	CO_2	H_2O	C	H
0,1843 g	0,5422	0,1870	80,24 %	11,36 %
Berechnet aus	$C_{13}H_{22}O$		80,35 %	11,42 %

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. Darstellung von Oxymethylencampher nach M. Iselin und M. Seiberth.
2. Durch weiteren Ausbau der Darstellungsmethoden von katalytischem Nickel wurde erreicht:
   a) dass pyrophores Nickel leicht in grösseren Quantitäten hergestellt werden kann;
   b) der Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und Nickel wurde eingehend geprüft und auf Grund zahlreicher Hydrierungskurven erkannt, dass beim Arbeiten in wässerig-alkoholischer Lösung der Katalysator seine Wirksamkeit einbüsst.
3. Oxymethylencampher lässt sich bequem zu Camphylcarbinol hydrieren. Es entstehen dabei als Nebenprodukte:
   a) Methylencampher;
   b) Methylcampher;
   c) Oxymethylencamphermethyl- resp. Aethyläther, und in geringer Ausbeute
   d) der Aethyläther des Camphylcarbinols.
4. Optisch reines Camphylcarbinol wurde dargestellt durch Zerlegung der $CaCl_2$-Verbindung und des Formylesters. Andere Methoden lieferten entweder kein Camphylcarbinol oder nur in ganz geringer Ausbeute.
5. Die Ausbeuten bei der Darstellung des Benzoesäure- und Bromwasserstoffsäureesters konnten wesentlich verbessert werden.
6. Es wurden zum erstenmal dargestellt und beschrieben:
   a) Formylester des Camphylcarbinols;
   b) Essigsäureester des Camphylcarbinols;
   c) Valeriansäureester des Camphylcarbinols;
   d) Valeriansäureester des Oxymethylencamphers;
   e) Methylencampher aus Camphylcarbinol und dessen Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Schwefelsäure; aus Camphylcarbinol durch Wasserabspaltung mit Nickel;
   f) Methylencampherdibromid;
   g) symetrisches Dicamphyläthan aus Camphylcarbinol und Natrium; aus Methylencampher und Natrium; aus Camphylbrommethan und Natrium (Wurtz-Fittigsche Synthese);
   h) Cis- und Transdicamphoäthandien (Wurtz-Fittig).

7. Ferner wurden auf neue Art dargestellt:
   a) Methylcampher (durch Reduktion von Methylencampher);
   b) Benzilcampher } durch Einwirkung von Magn.-Halogen-
   c) Propylcampher } kohlenwasserstoffen auf $C_{11}H_{17}O$ Br.
8. Die Ketogruppe des Camphylcarbinols reagiert nicht oder nur schwer mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Bromphenylhydrazin und Semicarbazid.
9. Die neuen oder nach neuen Methoden dargestellten Körper (wenige Ausnahmen) wurden polarimetrisch genau untersucht.

II.

1. Schwierigkeiten, die sich bei der Beurteilung des optischen Verhaltens zeigten, veranlassten mich, eine neue Dispersionsformel zu suchen.
2. Zur Prüfung dieser Formel wurde das gesammte von Rupe und seinen Mitarbeitern geschaffene Material gesammelt und tabellarisch zusammengestellt.
3. Es zeigte sich an über 170 polarimetrischen Messungen, dass obige Dispersionsformel die Rotationsdispersion sämtlicher normal dispergierender Verbindungen in zufriedenstellender Weise wiederzugeben vermag. Die Abweichungen sind von der gleichen Grössenordnung wie die Messfehler.
4. Ein Versuch, die Formel auch auf die Dispersion des Quarzes anzuwenden, lässt vermuten, dass ihr Geltungsbereich nicht auf das sichtbare Spektrum beschränkt ist, sondern sie gestattet Rückschlüsse über das Verhalten der optisch aktiven Substanzen im ultraroten und ultravioletten Teil des Spektrums.
5. Man gewinnt durch die Anwendung der Dispersionsformel 2 Konstanten, die wesentlich zur Charakteristik einzelner Körper und Körperklassen beitragen werden.
6. Bei einem Versuch, die optischen Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen mit der Konstitution der Moleküle wurde ich auf einige wichtige Punkte aufmerksam, die bis jetzt unberücksichtigt blieben.
7. Es gelang mir in qualitativer Hinsicht den Nachweis zu erbringen, dass die Entfernung der einzelnen Atomgruppen vom asymetrischen Komplex einen grösseren Einfluss auf das optische Verhalten ausübt, wie die Masse der einzelnen Gruppen.

Zusammenstellung der Polarisationen.

	S = in Substanz. B = in Benzollösg. % Gehalt	Rohr in dm.	Mol.-Gewicht	d_4^{20}	α_C^{20}	α_D^{20}	α_ε^{20}	α_F^{20}	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_\varepsilon^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[\alpha]_F^{20} - [\alpha]_C^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	λa	λ_O^2	K(m)	A_M ‰
Methylcampher . . .	B_{10}	1	166,2	0,8848	1,40°	2,07°	2,72°	4,50°	15,82°	23,35°	30,76°	35,04°	50,84°	3,214	522,3	0,14780	7,59	11
Camphylcarbinol																		
aus $CaCl_2$-Verb. .	S	1	182,2	1,0502	48,78°	65,34°	81,64°	119,62°	46,45°	62,22°	77,74°	113,90°	67,45°	2,45	578,2	0,10232	27,80	0,5
aus Benzoyl-Verb.	S	1	182,2	1,0502	51,60°	69,02°	86,58°	126,88°	49,13°	65,73°	82,44°	120,82°	71,69°	2,45	608,2	0.10369	29,22	4,9
„ „	B_{10}	1	182,2						16,01°	23,40°	31,02°	50,83°			524,3	0,14719	8,40	18,3
Formylester	B_{10}	1	211,1	0,8945	1,11°	1,62°	2,12°	3,58°	12,42°	18,13°	23,72°	40,05°	27,63°	3,225	517,6	0,14741	7,54	7,8
Acetylester	S	0,5	224,2	1,0591	21,43°	28,48°	35,36°	51,03°	40,46°	53,78°	66,77°	96,36°	55,90°	2,381	587,6	0,09570	30,36	0.7
	B_{10}	1	224,2	0,8937	1,67°	2,31°	2,93°	4,57°	18,69°	25,85°	32,79°	51,14°	32,45°	2,737	576,6	0,11417	13,78	22
Benzoylester I.	B_{10}	1	286,2	0,8972	1,65°	2,33°	3,00°	4,84°	18,39°	25,97°	33,44°	53,95°	35,56°	2,933	534,0	0,13384	15,74	5,1
„ II.	B_{10}	1	286,2	0,8992	1,93°	2,62°	3,36°	5,24°	21,46°	29,14°	37,37°	58,27°	36,81°	3,175	548,0	0,12342	18,77	4,0
Dicamphyläthan . . .	B_5	1	330,4	0,8846	1,99°	2,67°	3,33°	4,88°	44,99°	60,37°	75,29°	110,33°	65,34°	2,452	546,8	0,10225	48,83	0,7
Benzilcampher Grignard	S	0,5	242,3	1,0591	49,13°	65,47°	81,39°	117,25°	92,56°	123,35°	153,34°	220,90°	128,34°	2,387	587,4	0,09643	74,97	0,6
„ „ .	B_{10}	1	242,3	0,8934	6,86°	9,21°	11,50°	16,73°	76,78°	103,08°	128,72°	187,24°	110,46°	2,439	580,9	0,10132	61,36	1,6
„ Red. . .	S	0,5	242,3	1,0439	43,87°	58,57°	73,04°	105,94°	84,05°	112,22°	139,93°	202,97°	118,92°	2,415	583,8	0,09922	67,48	1,0
Methylencampher . .	B_{10}	1	164,1	0,8884	9,75°	13,08°	16,39°	24,14°	109,75°	147,23°	184,49°	271,73°	161,98°	2,476	575,9	0,10475	58,65	0,5
Oxymethylencampher-äthyläther	B_{10}	1	208,2	0,8992	21,43°	28,48°	35,36°	51,03°	238,37°	316,79°	393,32°	567,63°	329,26°	2,381	587,7	0,09574	166,10	0,7
Cis-Dicamphoäthandien	B_5	0,5	326,3	0,8852	7,25°	9,75°	12,22°	18,05°	178,97°	239,33°	299,96°	443,08°	264,11°	2,490	555,9	0,10475	189,88	1,1

VITA.

Ich, *Artur Akermann,* von Basel und Hendschikon, bin geboren am 4. Oktober 1893 in Madretsch bei Biel, als zweiter Sohn des Rudolf, Buchdrucker, und dessen Gattin Bertha geb. Wild. Ich besuchte zunächst die drei ersten Klassen der Ecole primaire von Evilard-Bienne, trat dann in die vierte Klasse der Primarschule in Biel und wurde nach bestandener Zulassungsprüfung ins Progymnasium aufgenommen.

Meine Eltern siedelten $1^1/_2$ Jahre später nach Basel über. Ich trat in die untere Realschule ein, besuchte nachher die obere Realschule, wo ich im Herbst 1912 das Reifezeugnis erhielt. Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fichter, musste zeitweise wegen Militärdienstes meine Studien unterbrechen und bestand anfangs 1915 das erste Vorexamen. Hierauf trat ich in die unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe stehende organische Abteilung ein. Nach bestandenem organischen Vorexamen (Mitte Sommer-Semester 1916) benützte ich die folgenden vier Semester (die Zeit des aktiven Militärdienstes an der Grenze inbegriffen) zur Ausarbeitung meiner Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten: Bernoulli, Fichter, Fueter, Hagenbach, Hecke, Knapp, Kreis, Rupe, Schmidt, Spiess, Veillon und Zickendraht.

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus; insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine vielfachen Belehrungen und Anregungen herzlich danken.